

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-132151
(43)Date of publication of application : 21.05.1990

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08K 5/54

(21)Application number : 63-286535

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1988

(72)Inventor : HASHIMOTO KAZUMASA
IMANAKA MASAYOSHI
ANDO HIROSHI
YONEZAWA KAZUYA

(54) HARDENING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition giving cured material having excellent curing properties in deep part, weatherability and heat resistance, etc., by mixing specific polyethylene oxide, silicon compound and silanol condensation catalyst.

CONSTITUTION: (A) Polyethylene oxide having hydroxyl group or hydrolyzable group bonded to silicon atom and having at least one silicon atom-containing group crosslinking by formation of siloxane bonding is blended with (B) silicon compound having at least two silanol groups and (C) silanol condensation catalyst. Mixing ratio of the component A and B is preferably 0.1-8, especially 0.3-4 hydroxyl groups bonding to silicon atom in the component B to one hydroxyl group or hydrolyzable group in the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-132151

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 71/02
C 08 K 5/54

識別記号

LQC

庁内整理番号

7311-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-286535

⑰ 出 願 昭63(1988)11月11日

⑱ 発 明 者 橋 本 和 昌 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
 ⑱ 発 明 者 今 中 正 能 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘1-3-6
 ⑱ 発 明 者 安 藤 寛 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
 ⑱ 発 明 者 米 沢 和 弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5丁目12-11
 ⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 硬化性樹脂組成物

特許請求の範囲

① (A) 珪素原子に結合した水酸基又は加水分解性

基を有し、シロキサン結合を形成することにより

架橋し得る珪素原子含有基を少なくとも

1個有するポリエチレンオキシド、

(B) シラノール基を2個以上有するシリコン化

合物、及び

(C) シラノール縮合触媒

を含有してなる硬化性樹脂組成物。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、硬化性樹脂組成物、更に詳しくは深部硬化性に優れ、しかも硬化物に優れた耐候性、耐熱性等を賦与し得る硬化性樹脂組成物に関する。

従来の技術及びその問題点

従来の、室温硬化性樹脂組成物としては、各種の

ものが開発されているが、深部硬化性に優れ、しかも硬化物に優れた耐候性、耐熱性等を賦与し得る硬化性樹脂組成物は殆んど開発されていない。

問題点を解決するための手段

本発明の目的は、深部硬化性に優れ、しかも硬化物に優れた耐候性、耐熱性等を賦与し得る硬化性樹脂組成物を提供することにある。

即ち、本発明は、

(A) 珪素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素原子含有基（以下「反応性珪素基」という）を少なくとも1個有するポリエチレンオキシド、

(B) シラノール基を2個以上有するシリコン化合物、及び

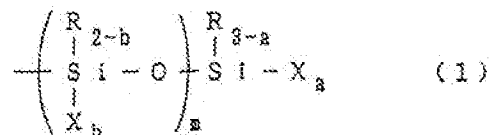
(C) シラノール縮合触媒

を含有してなる硬化性樹脂組成物に係る。

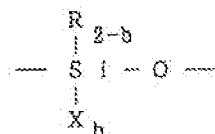
本発明において、(A) 成分は反応性珪素基を少

なくとも1個有するポリエチレンオキシドである。

ここで反応性珪素基としては、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～20の有機基を示し、Rが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基又は加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2又は3を、bは0、1又は2をそれぞれ示す。またm個の



におけるbは同一である必要はない。mは0又は

限定されず、従来公知の加水分解性基が包含され、具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでは、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性がマイルドで取扱い易いという観点から、アルコキシ基が特に好ましい。

該加水分解性基や水酸基は1個の珪素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(a+bの和)は1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

前記反応性珪素基を形成する珪素原子は1個で

1～19の整数を示す。但し、a+(bの和)≧1を満足するものとする。)で表わされる基が挙げられる。

上記Rで示される炭素数1～20の有機基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、(R')₃Si-O-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基等を挙げることができる。より具体的には、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、R'がメチル基、フェニル基等である(R')₃Si-O-で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

上記Xで示される加水分解性基としては、特に

もよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結された珪素原子の場合には、20個程度までであってもよい。特に一般式(2)



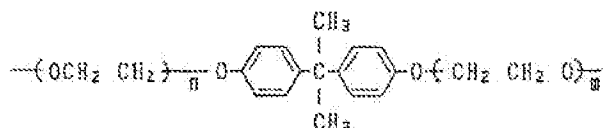
(式中、R、X及びaは前記と同じ)で表わされる反応性珪素基が入手容易性の点から好ましい。

反応性珪素基はポリエチレンオキシド1分子中に少なくとも1個、好ましくは1、1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム弾性挙動を発現し難くなる。

反応性珪素基はポリエチレンオキシド分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよく、或いは両方に存在してもよい。特に反応性珪素基が分子鎖末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれるポリエチレンオキシド成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸

び（低弾性率）のゴム状硬化物が得られ易くなる等の点から好ましい。

本発明において(A)成分として用いられる反応性珪素基を有するポリエチレンオキシドの代表的なものとしては、例えば下式に示すものが挙げられる。

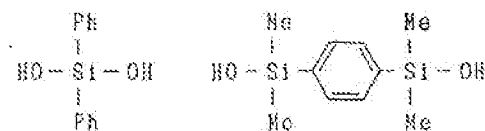
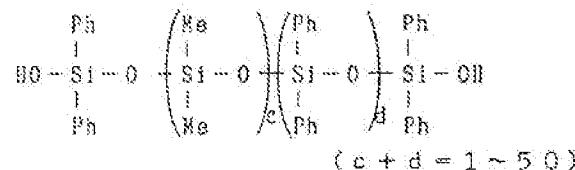
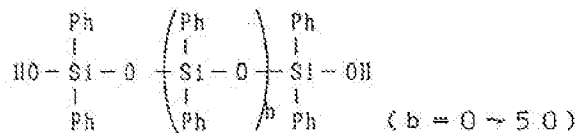
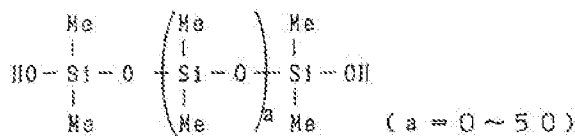


〔上式中、n及びmはそれぞれ1～500の整数を示す。〕

本発明においては、上記ポリエチレンオキシドには、エチレンオキシド単位以外の単位が含まれていてもよい。

本発明では、上記ポリエチレンオキシドの数平均分子量は、500～3000程度であるのが好ましく、1000～1500程度であるのが特に好ましい。

分と相溶性のあるものとすれば、より安定した性能をもつ硬化物を得ることができるので、比較的分子量の低いもの、即ち1分子中の珪素原子の数が50以下のものを使用するのが望ましい。このようなシリコン化合物を具体的に示せば下記の通りである。



上記重合体への反応性珪素基の導入は、公知の方法で行なえばよく、例えば末端又は主鎖中に水酸基等の官能基を有するポリエチレンオキシドに、上記官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで得られる反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化すればよい。

本発明においては、(A)成分として用いられる上記反応性珪素基を有するポリエチレンオキシドは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

本発明に用いられる(B)成分であるシリコン化合物は、(A)成分である反応性珪素基含有ポリエチレンオキシドの架橋剤として作用し、網状構造を形成するために、珪素原子に結合した水酸基の数が1分子中に2個以上存在していることが必要である。斯かるシリコン化合物は、通常市販されているものを広く使用できるが、特に上記(A)成

〔上記各式において、Meはメチル基、Phはフェニル基であり、以下の実施例においても同じである。〕

本発明では、斯かるシリコン化合物の中でもポリシロキサンが特に好適である。

上記(A)成分と(B)成分との配合割合としては、特に限定されず広い範囲内で適宜選択することができるが、通常(A)成分の水酸基又は加水分解性基1個に対し、(B)成分のケイ素原子に結合する水酸基の数が0.1～8個程度、好ましくは0.3～4個程度になるような割合とするのがよい。(A)成分に対する(B)成分の配合量が少な過ぎると、深部硬化性の点で不十分な樹脂組成物が得られるに止まると共に、得られる硬化物も耐候性や耐熱性に乏しくなるので、好ましくない。一方、(A)成分に対する(B)成分の配合量が多過ぎると、硬化物の引張特性が低下するので、好ましくない。

本発明の(C)成分であるシラノール縮合触媒としては、従来公知のものを広く使用できる。その具体例としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンのテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリア

ミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)等のアミン系化合物、或いはこれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種

以上併用してもよい。硬化触媒を用いる場合、その配合量は、(A)成分100重量部(以下単に「部」と記す)当り、通常0.1～20部程度、好ましくは1～10部程度がよい。(A)成分に対する(C)成分の配合量が少な過ぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行し難くなるので、好ましくない。一方、(A)成分に対する(C)成分の配合量が多過ぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるので、好ましくない。

本発明の組成物には、更に必要に応じて接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

発明の効果

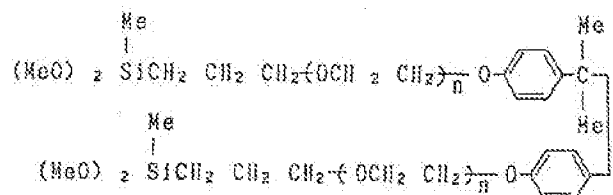
本発明の硬化性樹脂組成物は、深部硬化性に優

れ、しかも硬化物に優れた耐候性、耐熱性等を賦与し得るものである。

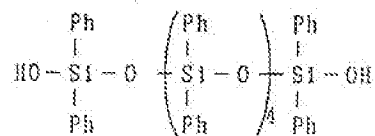
実施例

本発明をより一層明らかにするために、以下に実施例を掲げる。

実施例1～2



で示される分子量が約2000である末端にシリル基を有するポリエチレンオキシド100部に、平均分子式が



で示されるシラノール末端ヒドロシロキサンを、実施例1では80部、実施例2では90部添加し、

第 1 表

これにオクチル酸スズ 3 部及びラウリルアミン 0.75 部を添加し、攪拌し、5 cm 角の立方体サンプルを作成した。サンプルの中心部のべとつきがなくなった時点を経化時間とした。また厚さ 3 mm の硬化物を作成し、この硬化物の引張特性、耐候性及び耐熱性を調べた。その結果を下記第 1 表に示す。

比較例 1

上記実施例と同一の重合体 100 部に、オクチル酸スズ 3 部及びラウリルアミン 0.75 部を添加し、以下上記実施例と同様にして硬化時間、並びに硬化物の引張特性、耐候性及び耐熱性を調べた。その結果を下記第 1 表に併せて示す。

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 |
|--|-------|-------|-------|
| 硬化時間 (日) | 1 | 1 | 7 |
| 引張強度 (kgf/cm ²) | 4.0 | 4.5 | 4.8 |
| 100%モジュラス (kgf/cm ²) | 1.8 | 2.0 | 2.1 |
| 伸 び (%) | 40 | 45 | 26 |
| 耐熱性 80℃で表面が 融解し始める時間 (時間) | >20 | >20 | 1.2 |
| 耐候性 促進耐候性試験で 表面が融解し始め る時間 (時間) | >2000 | >2000 | 200 |